



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 36 827 A 1**

⑤ Int. Cl.⁵:
C 30 B 35/00
C 30 B 11/10
C 30 B 29/06

⑳ Aktenzeichen: P 42 36 827.8
㉑ Anmeldetag: 30. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 5. 5. 94

DE 42 36 827 A 1

㉑ Anmelder:

Wacker-Chemitronic Gesellschaft für
Elektronik-Grundstoffe mbH, 84489 Burghausen, DE;
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

㉒ Vertreter:

Franke, E., Dr., 8000 München

㉓ Erfinder:

Zöllner, Theodor, 8346 Simbach, DE; Schätzle, Peter,
Dr., 7819 Denzlingen, DE; Haas, Fridolin, 7815
Kirchzarten, DE; Miller, Hans-Dieter, Dr., 8261
Stammham, DE; Eyer, Achim, Dr., 7800 Freiburg, DE;
Knobel, Rolf Michael, Dr., 8261 Emmerting, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Vorrichtung zur Herstellung multikristalliner Halbleiter-Blöcke mit kolumnarer Kristallstruktur

⑤7 In einer Vorrichtung zur Herstellung multikristalliner Halbleiter-Blöcke mit kolumnarer Struktur ist die Gießform, in die schmelzflüssiges Material eingefüllt und durch Abführen von Wärme zum Erstarren gebracht wird, so gestaltet, daß die Seitenwände der Gießform vom Bodenteil thermisch entkoppelt sind. Dadurch wird ein direktes Abfließen von Wärme über die Seitenwände der Gießform zum Bodenteil unterbunden. Die Gießform wird vorzugsweise von einer Heizung beheizt, die auf die Stirnflächen der Seitenwände der Gießform eine höhere Heizleistungsdichte abgibt als auf die Öffnung der Gießform. Blöcke aus Halbleitermaterialien wie Silicium, die unter Verwendung dieser Vorrichtung hergestellt werden, weisen verbesserte Materialeigenschaften auf.

DE 42 36 827 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 018/286

7/40

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung multikristalliner Halbleiter-Blöcke mit kolumnarer Kristallstruktur. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung von multikristallinen Silicium-Blöcken mit kolumnarer Kristallstruktur. Ferner betrifft die Erfindung ein Herstellungsverfahren unter Benutzung der Vorrichtung.

Multikristalline Blöcke aus Halbleitermaterialien, wie beispielsweise Silicium, haben besondere Vorteile bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften, wenn die Kristallstruktur der Kristallite ein kolumnares Wachstum aufweist. Kolumnares Wachstum bedeutet, daß die Kristallite, die beim Erstarren von schmelzflüssigem Material entstehen, entlang einer Vorzugsrichtung und parallel zueinander angeordnet sind. Multikristalline Silicium-Blöcke mit kolumnarer Kristallstruktur werden als Grundmaterial für die Erzeugung von Solarzellen benötigt. Das kolumnare Wachstum der Kristallite im Silicium-Block hat einen entscheidenden Einfluß auf den Wirkungsgrad der späteren Solarzelle.

Für die Herstellung solcher Blöcke gibt es verschiedene Lösungsansätze (J. Dietl, D. Helmreich, E. Sirtl in *Crystals: Growth, Properties and Applications* 5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1981, Seiten 61—65). Unter anderem wird nach einem Verfahren vorgegangen, bei dem das schmelzflüssige Material in eine Gießform, bei der die Seitenwände und der Boden in thermischem Kontakt stehen, eingebracht und dann mittels der Steuerung der Wärme zu- und -abführung einer gerichteten Erstarrung unterzogen wird. Durch das Abführen von Wärme über den Boden der Gießform wird angestrebt, daß das Wachstum der Kristallite entlang einer vertikalen Vorzugsrichtung vom Boden zur Schmelzenoberfläche hin erfolgt. Ein besonders hohes Automatisierungspotential besitzt ein Verfahren, bei dem die Wärme von oben in Richtung auf die Schmelzenoberfläche zugeführt wird. Der besondere Vorteil dieser sogenannten Top-Heizung besteht darin, daß die Gießform jederzeit horizontal bewegbar bleibt und ohne besonderen Aufwand vom Heizbereich getrennt werden kann. Wird die Heizvorrichtung für einen Erstarrungsvorgang nicht mehr benötigt, steht sie für einen folgenden sofort zur Verfügung.

Ungünstigerweise weist insbesondere die Verwendung einer Top-Heizung schwerwiegende Nachteile auf: Über die Seitenwände fließt zum gekühlten Boden der Gießform soviel Wärme ab, daß es auch zu einem Kristallwachstum an den Innenflächen der Seitenwände, dem sogenannten Randwachstum kommt. Das schmelzflüssige Material erstarrt nicht — wie es wünschenswert wäre — mit einer ebenen, sondern mit einer mehr oder weniger stark ausgeprägt durchhängenden Erstarrungsfront. Durch das Randwachstum weisen die erhaltenen Blöcke nur im Zentrum eine senkrechte Ausrichtung der monokristallinen Bereiche auf, während sich ihre Wachstumsrichtung zu den Randbereichen hin parabelartig an die Waagerechte annähert. Die Folgen dieser Kristallisations-Charakteristik sind einerseits vermehrt Kristalldefekte in den Kristalliten und andererseits eine ungünstige, inhomogene Verteilung von Restverunreinigungen durch Segregationseffekte. Beides verkürzt die Lebensdauer der Minoritäts-Ladungsträger und vermindert den Wirkungsgrad aus derartigem Material erzeugter Solarzellen.

Es war deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zur Herstellung von Halbleiter-

Blöcken mit kolumnarer Kristallstruktur anzugeben, mit der beim Kristallisieren von schmelzflüssigem Material eine ebene Kristallisationsfront erzeugt werden kann und mit welcher die insbesondere bei der Verwendung einer Top-Heizung genannten Nachteile im Stand der Technik vermieden werden können.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine Vorrichtung zur Herstellung von multikristallinen Halbleiter-Blöcken mit kolumnarer Kristallstruktur, im wesentlichen bestehend aus einer Gießform mit Seitenwänden und einem Bodenteil, sowie einer Heizung zum Beheizen der Gießform, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Seitenwände vom Bodenteil thermisch entkoppelt sind.

Obwohl die Erfindung im folgenden am Beispiel des Halbleitermaterials Silicium beschrieben wird, ist sie ohne weiteres mit allgemeinem Wissen auf andere Halbleitermaterialien übertragbar.

Die thermische Entkoppelung der Seitenwände vom Bodenteil der Gießform verhindert weitgehend den direkten Wärme fluß von den Seitenwänden zum Bodenteil. Als Folge davon ist es möglich, während des Erstarrens der Schmelze die Temperatur desjenigen Niveaus der Seitenwände, welches von der vom Boden aufsteigenden Erstarrungsfront noch nicht erreicht worden ist, oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium zu halten. Ein Randwachstum von Kristalliten, das von Wandbereichen ausgeht, die noch überhalb des Niveaus der Erstarrungsfront liegen, ist ausgeschlossen. Da außerdem der Wärmeabfluß gezielt von der Schmelze zum gekühlten Bodenteil der Gießform erfolgt, läßt sich beim Kristallisieren eine ebene Erstarrungsfront realisieren, so daß die Kristallite der resultierenden Silicium-Blöcke eine ausgezeichnete kolumnare Struktur aufweisen.

Erfindungsgemäß wird die thermische Entkoppelung dadurch erreicht, daß eine Isolierung den direkten Wärme fluß von den Seitenwänden zum Bodenteil der Gießform nahezu verhindert. Die Gießform besteht im wesentlichen aus einem Bodenteil und davon getrennten Seitenwänden, wobei die Seitenwände aus einem Teil gefertigt oder als Verbund von mehreren Einzelteilen vorliegen können. Zwischen dem Bodenteil und den Seitenwänden befindet sich eine Isolierung, die neben der Funktion als Barriere für den Wärme fluß auch noch eine dichtende und eine stützende Funktion ausübt. Die Isolierung ist außerdem so gestaltet, daß sie nach der Entnahme des erstarrten und abgekühlten Silicium-Blocks entweder wiederverwendet oder gegen eine neue ausgetauscht werden kann. Es hat sich zwar gezeigt, daß mindestens eine einmalige Wiederverwendung fast immer möglich ist, jedoch erscheint es wegen der Gefahr, daß eine einmal verwendete Isolierung bei der erneuten Benutzung undicht wird, günstiger, für jeden neuen Gießvorgang eine neue Isolierung zu verwenden.

Bodenteil und Seitenwände der Gießform sind bevorzugt aus einem temperaturfesten Material wie beispielsweise Graphit gefertigt. Zweckmäßigerweise sind zumindest die Flächen, die mit flüssigem Silicium in Kontakt kommen, durch eine Beschichtung aus siliciumresistentem Material auf der Basis von Siliciumoxid und/oder Siliciumnitrid oder durch eine Auskleidung aus derartigem Material, geschützt. Die Gießform ist vorzugsweise in der bei der Herstellung von blockförmigen Solarzellen-Grundmaterial üblichen Geometrie ausgestaltet. Das bedeutet, daß der Innenraum der Gießform würfel- oder quaderförmig ist und das Gießen von Silicium-Blöcken beliebiger Größe, vorzugsweise solcher von $220 \times 220 \times 180 \text{ mm}^3$ bis $430 \times 430 \times 280 \text{ mm}^3$ erlaubt. Die äußere Form der Gießform kann nahezu be-

liebig gestaltet sein, wenn auch eine zylindrische Form bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäße Gießform kann im Prinzip mit jeder bekannten Heizvorrichtung beheizt werden, insbesondere auch mit solchen, die ringförmig um die Gießform herum angeordnet sind. Bevorzugt wird jedoch eine Top-Heizung verwendet, die sich oberhalb der Gießform befindet.

Im folgenden werden an Hand der Figur weitere Einzelheiten der Erfindung erklärt. Die Figur zeigt, ohne daß eine Einschränkung des Erfindungsgedankens beabsichtigt ist, die besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung. Es sind nur die zu ihrer Beschreibung notwendigen Teile dargestellt.

Die eigentliche Gießform besteht aus den Seitenwänden 1 und dem Bodenteil 2, die voneinander durch die dichtende Isolierung 3 getrennt sind. Vorzugsweise ist neben der dichtenden Isolierung noch eine zweite, stützende Isolierung 4 vorgesehen. Die Seitenwände sind aus zwei bis vier Einzelteilen zu einem Rohr mit quadratischem Querschnitt verbunden, günstigerweise verschraubt. Dies erleichtert die Entnahme des fertigen Silicium-Blocks und die Wiederverwendbarkeit der Seitenwände. Die Seitenwände 1 ruhen auf einer Schicht der dichtenden Isolierung 3, die bevorzugt aus Silicium-Pulver oder einem keramischen Material, beispielsweise aus Siliciumoxid, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid oder einem Verbundwerkstoff aus zwei oder allen dieser Materialien besteht. Die zweite, tragende Isolierung deren Hauptzweck eine Stütz- und Isolierfunktion ist, kann ebenfalls aus den genannten Keramiken oder auch aus Kohlefilz bestehen.

Eine entscheidende Bedeutung kommt der sicheren Abdichtung der Fuge zwischen den Seitenwänden der Gießform und dem Bodenteil zu, die von der dichtenden Isolierung ausgefüllt wird. Als kritisch sind in diesem Zusammenhang vor allem die Bereiche anzusehen, an denen sich die Isolierung und die Gießform berühren. Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Gießform vor dem Befüllen mit schmelzflüssigem Silicium, auf eine Temperatur von größer 1420 bis 1700°C aufzuheizen und für 1 bis 15 min in diesem Zustand zu belassen. Je nach Dauer der thermischen Behandlung wird dadurch die Isolierung verdichtet und kann bei längeren Behandlungszeiten an den Berührungsstellen mit der Auskleidung oder Beschichtung der Innenwände der Gießform zur Reaktionsbindung oder Verschmelzung gebracht werden. Aus einer auf diese Weise abgedichteten Gießform kann darin eingebrachtes, flüssiges Silicium nicht auslaufen. Andererseits ist der geschaffene Kontakt wieder lösbar, so daß sich zur Entnahme des erstarrten und abgekühlten Silicium-Blocks die Seitenwände und das Bodenteil der Gießform wieder trennen lassen, ohne daß die Isolierung beschädigt wird.

Ein weiteres Ausgestaltungsmerkmal der Gießform sieht vor, daß zwischen dem Bodenteil 2 und dem Kühlteller 5, eine Zwischenschicht 6 vorgesehen ist, deren Wärmeleitfähigkeit vom Füllzustand der Gießform abhängig ist. Im einfachsten Fall erfüllt diese Funktion ein mit Ofenatmosphäre gefüllter Spalt, der sich beim Befüllen der Gießform mit flüssigem Silicium durch das zunehmende Gewicht der Schmelzenmenge schließt. Dieser Spalt kann auch mit einem kompressiblen oder sinterfähigen Material, beispielsweise aus Graphit- oder Quarzfilz, ausgefüllt sein, welches beim Befüllen der Gießform zusammengedrückt wird und dadurch Wärme besser leitet. Damit dieser Mechanismus störungs-

frei arbeitet, ist die stützende Isolierung 4 so gestaltet, daß sie unter der Last des Siliciums federnd nachgibt. Eine mit der Zwischenschicht 6 ausgestattete Gießform besitzt den Vorteil, daß keine Wärme über das Bodenteil abfließen und ungenutzt verloren gehen kann, solange die beschriebene thermische Behandlung läuft und noch kein flüssiges Silicium eingefüllt ist. Dies verkürzt die benötigten Aufheizzeiten und spart Energie. Die erwünschte Wärmeabführung über das Bodenteil 2 erfolgt erst, wenn die Gießform sich mit Silicium füllt. Bei der Entnahme des fertigen Silicium-Blocks federt die stützende Isolierung 4 auf ihr ursprüngliches Maß zurück, so daß die Zwischenschicht 6 für einen neuen Gießzyklus bereit steht.

Die stützende Isolierung 4 ist zweckmäßigerweise im Zentrum großflächig durchbrochen, so daß das Bodenteil 2 der Gießform während der gerichteten Erstarrung des flüssigen Siliciums mit dem Kühlteller 5 in Kontakt steht. Gegebenenfalls kann zur Steuerung der Kristallisationszeit, während derer multikristallines Silicium 7 überschichtet mit flüssigem Silicium 8 vorliegt, noch eine isolierende Schicht auf dem Kühlteller 5 aufliegen. Der Kühlteller ist vorzugsweise drehbar und sowohl vertikal als auch horizontal bewegbar an einer diese Mobilität ermöglichenden, kühlbaren Welle 9 befestigt.

Zur thermischen Isolierung nach außen sind die Seitenwände der Gießform von einer Isolierung 10, vorzugsweise von einem zylindrischen Mantel aus thermisch isolierendem Material, wie beispielsweise Graphit-Filz, umgeben. Er stellt sicher, daß die Seitenwände nicht soviel Wärme nach außen verlieren, daß sie unter die Schmelztemperatur des Siliciums abkühlen.

Die Beheizung der Gießform erfolgt vorzugsweise über eine Top-Heizung 11, die mit ihrer Fläche nicht nur die Öffnung der Gießform, sondern auch die Stirnflächen der Seitenwände vollkommen überdeckt. Sie ist in an sich bekannter Weise nach außen durch eine isolierende Haube 12 abgedeckt. Ein weiteres, bevorzugtes Merkmal der Heizung ist, daß sie im Randbereich, der über den Stirnflächen der Seitenwände liegt, eine höhere Heizleistungsdichte abzugeben vermag als im Zentrum. Dies erlaubt, die Seitenwände stärker als die Schmelze zu beheizen. Soll die Gießform kurzzeitig oder für länger aus dem Wirkungsbereich der Heizung bewegt werden, beispielsweise um das schmelzflüssige Silicium einzufüllen oder um die gefüllte Gießform in eine Kristallisations-Station zu transportieren, so können die Seitenwände zuvor direkt mit zusätzlicher Wärme versorgt werden, um den beim Transport zu erwartenden Wärmeverlust auszugleichen. Die Heizung ist bevorzugt als Widerstandsheizung ausgeführt, obwohl auch andere Möglichkeiten, wie optische Heizungen, Laser- oder Elektronenstrahl-Heizungen einsetzbar sind.

Die Herstellung von Silicium-Blöcken unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung gliedert sich in folgende Teilschritte. Zunächst wird die Gießform durch Aufheizen in einen Zustand versetzt, in dem sie gegen das Auslaufen von flüssigem Silicium abgedichtet ist und in dem ihre Seitenwände eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium aufweisen. Dann wird schmelzflüssiges Silicium in die Gießform gefüllt und beginnend vom Bodenteil der Gießform zur Schmelzenoberfläche hin kristallisiert. Zum Befüllen der Gießform muß diese nicht notwendigerweise von der Top-Heizung getrennt werden. Eine Ausführungsform sieht vor, daß die Gießform durch eine zentrale Öffnung in der Heizung mit schmelzflüssigem Material befüllt

wird.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung hergestellten Halbleiter-Blöcke weisen eine ausgezeichnete kolumnare Struktur der monokristallinen Kristallbereiche auf. Dies gilt sowohl für Silicium-Blöcke, als auch für Blöcke aus anderen Halbleitermaterialien. Bei den Silicium-Blöcken wirkt sich neben einer verbesserten Kristallqualität besonders vorteilhaft aus, daß die Ausbeuten an für die Solarzellenproduktion je Block verwertbarem Material erhöht sind und sich der Zeitaufwand zur Herstellung eines Blockes vermindert hat.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Herstellung von multikristallinen Halbleiter-Blöcken mit kolumnarer Kristallstruktur, im wesentlichen bestehend aus einer Gießform mit Seitenwänden und einem Bodenteil, sowie einer Heizung zum Beheizen der Gießform, dadurch gekennzeichnet, daß die Seitenwände vom Bodenteil thermisch entkoppelt sind.
2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Isolierung den direkten Wärme- fluß von den Seitenwänden zum Bodenteil verhin- dert.
3. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Seitenwände aus einem oder mehreren Einzelteilen bestehen.
4. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Bodenteil und dem die Gießform tragenden Kühlteller eine Zwischenschicht vorge- sehen ist, deren Wärmeleitfähigkeit vom Füllzu- stand der Gießform abhängig ist.
5. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizung die Öffnung der Gießform und die Stirn- seiten der Seitenwände der Gießform überdeckt.
6. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die von der Heizung auf die Stirnflächen der Seiten- wände abgegebene Heizleistungsdichte höher ist, als die von ihr auf die Öffnung der Gießform abge- gebene Heizleistungsdichte.
7. Verfahren zur Herstellung von multikristallinen Silicium-Blöcken mit kolumnarer Kristallstruktur unter Verwendung einer Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, bei dem in eine mittels einer Heizung auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium aufge- heizte Gießform eine Silicium-Schmelze eingefüllt und durch Abführen von Wärme durch den Boden der Gießform einer gerichteten Erstarrung unter- worfen wird, gekennzeichnet dadurch, daß
 - a) die Gießform vor ihrem Befüllen mit schmelzflüssigem Material eine Wärmebe- handlung erfährt, die sie gegen das Auslaufen von schmelzflüssigem Silicium abdichtet und
 - b) die Stirnflächen der Seitenwände der Gieß- form von der Heizung mit zusätzlicher Wärme beaufschlagt werden.
8. Verwendung der Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Silicium-Blöcken.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

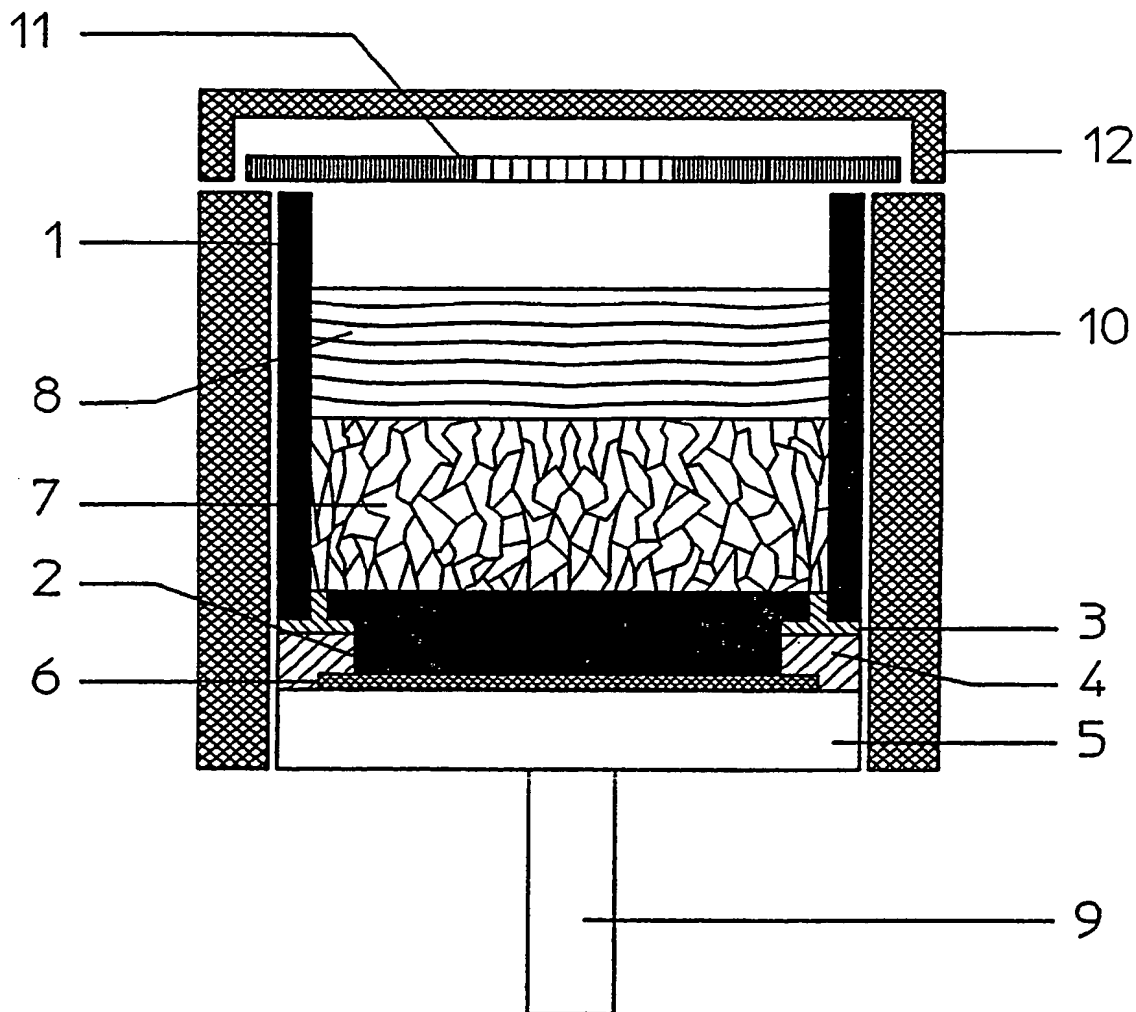


Fig.